This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

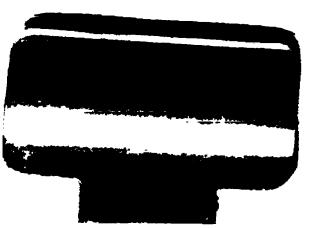
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

TN
780
T4

YC 18785

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
Basil Ince.
Class



STUDIEN ZUM SIEMENSSCHEN KUPFERGEWINNUNGS-PROZESS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

M. DE KAY THOMPSON, JR.

LEIPZIG
DRUCK VON METZGER & WITTIG
1903.

MEINEM LEHRER UND FREUNDE, HERRN

PROF. DR. M. GOODWIN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

DER VERFASSER.

15?9?7

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die Kupferraffination ist eine der bedeutendsten der elektrochemischen Industrien. Als Beleg sei erwähnt, dafs von 125000 t Kupfer, die im Jahre 1896 in Amerika produziert wurden, nach einer Schätzung $^7/_{10}$ elektrolytisch raffiniert wurden.[1] Zu diesem Zwecke werden die aus ca. 98% Cu enthaltendem Rohkupfer gegossenen Platten als Anoden gegen dünne Bleche aus reinem Kupfer als Kathoden in Kupfervitriolbäder gehängt und der Elektrolyse unterworfen. Die Verunreinigungen des Rohkupfers, die bei der Elektrolyse nicht gelöst werden, bilden den sogenannten Anodenschlamm, der nachher auf Edelmetalle verarbeitet wird.

Durchaus anderer Art als die Raffinierung, ist die Gewinnung des Kupfers auf elektrochemischem Wege. Es sind schon viele Versuche angestellt worden, Kupfer direkt aus Erzen zu gewinnen, aber bis jetzt ohne praktischen Erfolg.

Bei den ersten Versuchen, die in dieser Richtung unternommen wurden, wurde der in Platten gegossene Kupferstein als Anode in einem Kupfersulfatbad der Elektrolyse unterworfen. Die Anwendung dieses Verfahrens scheiterte jedoch an der praktischen Ausführung desselben: Nicht nur werden die Kupferplatten ungleichmäfsig angegriffen und überziehen sich mit einer schlechtleitenden Schwefelschicht, sondern auch das abgeschiedene Kupfer ist, infolge starker Verunreinigung der Bäder, unrein.

Spätere Versuche wurden in dem Sinne angestellt, die durch chemische Extraktion des Erzes gewonnene Lösung mit unangreifbaren Anoden und dünnen Reinkupferblechen als Kathoden zu elektrolysieren. Die einzigen nach diesem Prinzip im grofsen angewandten Prozesse sind der Hoepfnersche und der Siemenssche. Bei ersterem wird das ungelöste Erz mit Kupferchlorid extrahiert,

[1] F. Haber.

wobei das gebildete Chlorür durch Chlornatrium oder Chlorcalcium in Lösung gehalten wird. Die für die Auslaugung des Kupfersulfürs geltende Gleichung:

$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 2Cu_2Cl_2 + S$$

ist von BLOUNT[1] bestätigt worden. Dieser Prozefs hat den Vorteil, dafs das Kupfer als einwertiges Metall niedergeschlagen wird, doch erwiesen sich die Schwierigkeiten, ihn in der Praxis einzuführen, als unüberwindlich: Erstens war die Auslaugung des Kupfers keine vollständige, und zweitens war es nicht möglich, unangreifbare Diaphragmen und Anoden zu erhalten.[2]

Der SIEMENSsche Prozefs besteht wie der HOEPFNERsche im wesentlichen aus zwei Teilen: der Auslaugung und der Elektrolyse. Als Lauge dient eine schwach saure Lösung von Ferrisulfat. Dieses wird durch die Einwirkung auf das Erz zu Ferrosulfat reduziert und nun in den Kathodenraum des Elektrolysiergefäfses geführt, wo ein Teil des Kupfers niedergeschlagen wird. Von da gelangt sie in den Anodenraum, wo das Ferrosulfat auf der Anode wieder zu Ferrisulfat oxydiert wird. Jetzt ist die Lauge regeneriert und wird wieder zum Erz geführt. Das Erz mufs gepulvert werden, und die Auslaugebäder werden durch Dampfrohre bis auf 90° C. geheitzt. Bevor die Flüssigkeit in den Anodenraum geführt werden darf, mufs sie mit Hilfe von Nutschen filtriert werden.

Das ist in kurzem das Prinzip des SIEMENSschen Prozesses. In der Praxis aber gestaltet er sich nicht so einfach. Nach einer privaten Mitteilung an Herrn Prof. LORENZ gestaltet sich der Kupfergewinnungsprozefs folgendermafsen:

Anstatt mit zwei Laugen, wie oben, wird mit dreien gearbeitet. In den Kathodenraum wird die sogenannte „regenerierte“ Lauge, von folgender Zusammensetzung eingeleitet:

5.0 %	Gesamteisen
5.0 „	Ferrosulfat
0.0 „	Ferrisulfat
3.5 „	Kupfer
2.5—3.0 „	Schwefelsäure

Diese Lauge wird teilweise entkupfert und auf die Anode geleitet, wo das Eisen oxydiert wird. Diese, von der Anode weg-

[1] Practical Electrochemistry, S. 81.

[2] E. JENSCH, *Chem. Ztg.* 1894, 1906.

fliefsende, sogenannte „scharfe“ Lauge, besitzt folgende Zusammensetzung:

5.0 %	Gesamteisen
4.0—3.5 „	Ferrisulfat
1.0—1.5 „	Ferrosulfat
1.5 „	Kupfer
3.0 „	Schwefelsäure.

Diese Lauge dient wieder zur Extraktion, nicht aber von ganz frischem, sondern von halb extrahiertem Erz. Durch Einwirkung auf halb extrahiertes Erz wird diese scharfe Lauge in eine „Mittel“-Lauge umgewandelt von folgender Zusammensetzung:

5.0 %	Gesamteisen
1.5—2.5 „	Ferrosulfat
3.5—2.5 „	Ferrisulfat
2.0—2.5 „	Kupfer
3.0 „	Schwefelsäure.

Die bei dieser zweiten und letzten Extraktion resultierende Lauge wird mit frischem Erz zusammengebracht und in „regenerierte“ Lauge für die Elektrolyse umgewandelt.

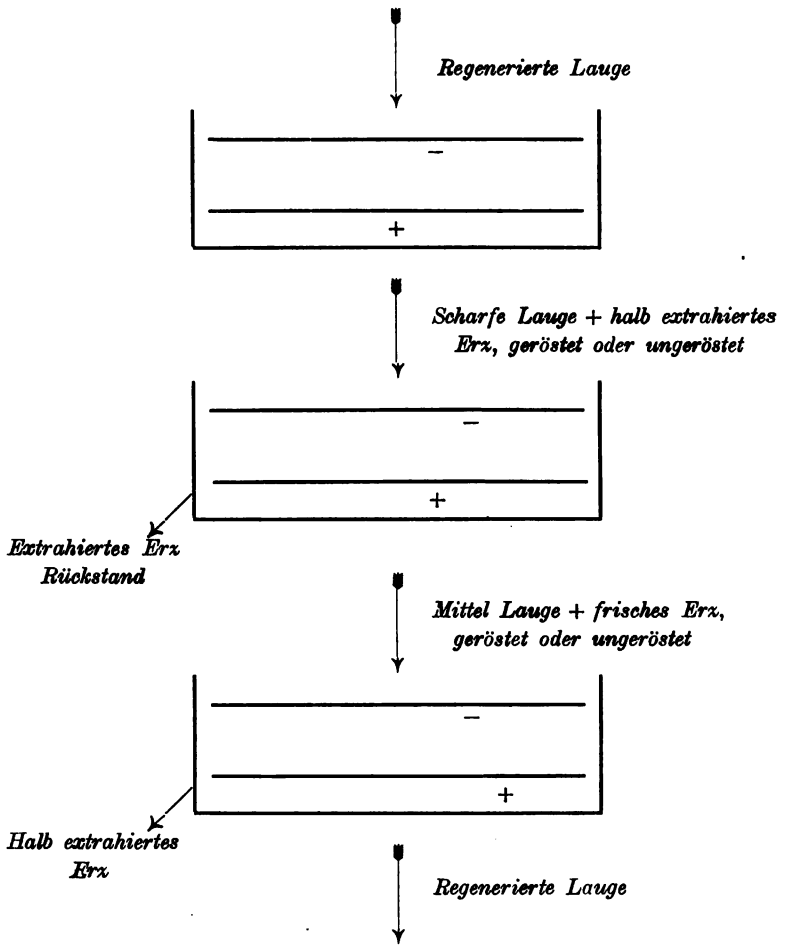
Schematisch wird der Prozefs folgendermafsen dargestellt: (Siehe Seite 8).

Diese Angaben zeigen erstens, dafs bei der Elektrolyse ungefähr 40 % des Kupfers in Lösung bleiben, dafs einerseits ferner ungefähr 80 % des Eisens oxydiert, anderseits durch die Behandlung des Erzes alles zu Ferroeisen reduziert wird, was für die Elektrolyse notwendig ist, weil sonst auf der Kathode Kupfer von Ferrisulfat gelöst werden würde.

In der von der Firma Siemens und Halske herausgegebenen Broschüre über dieses Verfahren werden die Rührwerke wie folgt beschrieben:

„Die Rührwerke zur Extraktion der Erze, resp. Generation der Lauge sind rinnenförmige mit Blei ausgekleidete Holzkasten von von 4.5 m Länge, 0.75 m Breite und 1 m Höhe, in deren unterem Teil 2 horizontal liegende, mit Bleiblech überzogene vierkantige Stahlrohre, auf welchen die auf Holz zusammengefügten Schaufeln sitzen, als Rührer arbeiten.“ „Die event. erforderliche Erwärmung der Lauge wird durch ein oberhalb der Schaufelachsen gelagertes Bleirohr ermöglicht.“ Der gleichen Broschüre sind folgende Angaben

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA



entnommen: „Die Zersetzungszellen sind flache Holzkästen, welche innen durch Auskleidung mit asphaltiertem Jutenleinen gedichtet sind. Auf dem flachen, nach den verschiedenen Laugeabflufsröhren zu geneigten Boden liegen die Anodensysteme; in bestimmter Entfernung darüber ein in Holzrahmen gespanntes Leinwandfilter, welches das Bad nach oben und nach unten in zwei getrennte Räume teilt, den Kathoden- und Anodenraum. Im Kathodenraum liegen, die ganze Fläche des Bades bedeckend, Holzplatten, auf deren unterer mit einem dünnen Kupferblech beschlagenen Seite sich das Kupfer niederschlägt. Zwischen dem Leinwandfilter uud den Kathodenplatten arbeitet eine Bewegungsvorrichtung, um die Kathoden-

lauge in guter Mischung zu erhalten". Die Anoden bestehen aus Kohlenstäben, die durch Bleigüsse leitend festgehalten sind.

Es ist zweimal versucht worden, diesen Prozes in der Praxis einzuführen. Das eine Mal in Spanien und das andere Mal in Südtirol, aber es wurde in beiden Fällen aufgegeben. So einleuchtend die Idee ist, Kupfer ohne Verhüttung direkt elektrochemisch zu gewinnen, so sind doch nirgends in der Literatur nähere Angaben über diesen Prozes zu finden. Das Hoepfnersche Verfahren hat mehr Aufmerksamkeit erregt, indem Coehn und Lenz[1] sowohl, als auch in diesem Laboratorium Egli[2] die Abscheidung des Kupfers aus der in diesem Verfahren benützten Lauge untersucht haben. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Lorenz habe ich es unternommen, das Siemenssche Verfahren einer näheren Untersuchung zu unterwerfen.

Die Auslaugungs-Versuche.

Versuchsanordnung.

Diese Versuche wurden meistens bei 80° C. ausgeführt. Das Erz wurde in mit Gummistöpsel versehenen Glasflaschen von 100 ccm Inhalt mit der Lauge geschüttelt. Zur Erhaltung einer konstanten Temperatur wurde diese Operation in einem Thermostaten aus Zinkblech vorgenommen. Dieser sowohl als auch die Vorrichtung zum Festhalten der Flaschen war nach den Angaben von von Ende[3] gebaut. Die Arbeit des Umschüttelns wurde von einem kleinen Wechselstrommotor geliefert. Infolge der hohen Temperatur verdampft verhältnismäfsig viel Wasser und mufs fortwährend ersetzt werden. Nach einiger Erfahrung war es leicht möglich, den Wasserzufluſs und die Bunsen-Brenner so zu regulieren, dafs die Temperatur bis auf einen Grad konstant blieb, so dafs kein Regulator nötig war.

Das Kupfer wurde immer elektrolytisch bestimmt, das Eisen durch Titration mit Permanganat. War Reduktion notwendig, so wurde sie immer durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und nachheriges Auskochen im Kolben mit Bunsen-Ventil ausgeführt. Der Titer der Permanganatlösung wurde mit Blumendraht bestimmt,

---

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1895**, 25.
[2] *Z. anorg. Chem.* **30**, 18.
[3] *Z. anorg. Chem.* **26**, 129.

welchen man als 100% Fe enthaltend annahm. Nach TREADWELL hatte ein in seinem Laboratorium untersuchter Blumendraht einen scheinbaren Eisengehalt von 100.3%, während die früheren Vorschriften den Eisengehalt zu 99.8% annehmen. 100% ist also ungefähr ein Mittelwert zwischen den beiden. Die Trennung von Eisen und Kupfer wurde nach B. NEUMANN in salpetersäurefreier, das Eisen in der Ferro-Form enthaltender Lösung ausgeführt.

Sollte in der Lösung auch Schwefelsäure bestimmt werden, so mufste dieselbe mit Salpetersäure angesäuert werden, was nicht nur die Genauigkeit der Resultate der Analysen, trotz der Bildung dreiwertigen Eisens, nicht beeinträchtigte, sondern aufserdem noch ein bedeutend schöneres Ausfallen des Kupferniederschlages bewirkte. Auch die während der Elektrolyse sich bildende, beim qualitativen Nachweis der Salpetersäure auch zur Anwendung kommende Verbindung von Ferrosulfat und Stickoxyd scheint die Genauigkeit der Resultate nicht zu beeinträchtigen.

Was nun die Auslaugungsversuche anbetrifft, so hat sich gezeigt dafs Kupferkies von Ferrisulfat nur sehr wenig angegriffen wird, wenn er nicht zuvor geröstet wird. Nach der Röstung kann CuO, Cu_2O, CuS, Cu_2S und $CuSO_4$ vorhanden sein. Um die Wirkung der Lauge auf die verschiedenen Komponenten des gerösteten Erzes kennen zu lernen, wurden die ersten vier der genannten Verbindungen in reinem oder annähernd reinem Zustande in dieser Hinsicht untersucht.

Versuche mit CuO.

Die Reaktion zwischen Kupferoxyd und Ferrisulfat kann in nichts anderem bestehen, als in einem mehr oder weniger vollständigen Austausch von Sauerstoff gegen SO_4. Es sind drei Stufen der Reaktion denkbar, je nachdem eins, zwei oder drei von den SO_4-Radikalen des Ferrisulfats durch den Sauerstoff des Kupferoxyds ersetzt werden. Tritt der Austausch vollständig ein, so haben wir folgende Gleichung:

$$\left.\begin{array}{l} 3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3 \\ \text{oder } 3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 3\,CuSO_4 + 3\,Fe(OH)_3 \end{array}\right\} \quad (1)$$

oder bei nur teilweisem Austausch:

$$2\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + Fe_2O_2SO_4 \quad (2)$$

$$CuO + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + Fe_2O(SO_4)_2 \quad (3)$$

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Die Gleichungen (2) und (3) können wir uns als aus der Gleichung (1), durch sekundäre Reaktion des gebildeten Eisenoxyds mit Ferrisulfat abgeleitet vorstellen:

$$6\,CuO + 2\,Fe_2(SO_4) = 6\,CuSO_4 + 2\,Fe_2O_3$$
$$2\,Fe_2O_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,Fe_2O_2SO_4$$

$$2\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,CuSO_4 + Fe_2O_2SO_4 \qquad (2)$$

$$3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$$
$$Fe_2O_3 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 = 3\,Fe_2O(SO_4)_2$$

$$CuO + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + Fe_2O(SO_4)_2 \qquad (3)$$

Findet der Prozefs auf diesem Umwege statt, so sollte es nie möglich sein, die der Gleichung (1) entsprechenden Reaktionsprodukte zu erhalten.

Zweck dieser Untersuchungen war es, den Verlauf dieser Reaktion einer näheren Prüfung zu unterziehen. Die Lauge wurde hergestellt durch Lösen von Kahlbaums Ferrisulfat in Wasser ohne Säurezusatz, und zwar kam entweder eine 5 %ige oder eine 0.5 %ige Lösung zur Verwendung. Die genaue Menge vorhandenen Eisens wird bei jedem einzelnen Versuche angegeben werden. Eine SO_4-Bestimmung in der Lösung zeigte, trotzdem keine Schwefelsäure zugesetzt worden war, einen bedeutenden Überschufs an H_2SO_4 an. So zum Beispiel gab die Analyse einer in 100 ccm 5.618 g Fe enthaltenden Lösung einen SO_4 Gehalt von 20.120 g SO_4, statt der dem vorhandenen Fe entsprechenden Menge von 14.460 g. Die Differenz entspricht einem Gehalt an freier Schwefelsäure von 6.808 g H_2SO_4.

Das Kupferoxyd, welches für die meisten Versuche verwendet wurde, war von Bender und Hobein bezogen. Es enthielt 78.1 % Cu, gegenüber einem theoretischen Gehalt von 79.9 % Cu und hinterliefs beim Auflösen in Salpetersäure einen unlöslichen Rückstand. Auch können durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Versetzen mit Permanganatlösung durch die Entfärbung der letzteren die Gegenwart oxydierbarer Substanzen nachgewiesen werden. Für einige Versuche wurde auch ein Kupferoxydpräparat durch Fällung einer Kupfersulfatlösung mit Kalilauge selbst hergestellt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate, die mit je 50 ccm einer ca. 5 %igen Lösung und Kupferoxyd in Form feinen Pulvers erhalten wurden.

Tabelle 1. Temperatur 80°.

Nr.	Gramm Fe in der Lösung	Gramm Cu gelöst	Gramm Fe reduziert	Dauer des Versuches	Mol.-Verhältnis $CuO : Fe_2(SO_4)_3$	Gramm Cu in CuO vorhanden	Niederschlag
1	2.833	1.509	0.032	15 Min.	1 : 1	1.601	—
2	2.809	3.180	0.054	3 Stdn.	2 : 1	3.218	Sehr wenig. Lösung dunkel.
3	2.809	—	—	4¼ Stdn.	4 : 1	6.436	—
4	2.809	—	—	4¼ Stdn.	8 : 1	12.808	—

Im ersten Versuch wurden 1.509 g Kupfer gelöst und gar kein Eisen niedergeschlagen. Die ganze Kupfermenge war offenbar von der freien Säure gelöst worden, indem deren mehr als genug vorhanden war, um alles Kupfer zu lösen.

Beim zweiten Versuch wurden 3.18 g Kupfer gelöst, während die freie Säure nur 2.208 g hätte auflösen können, wenn sie auch vollständig dazu gebraucht worden wäre. Es entstand hier allerdings ein kleiner Niederschlag, doch ergab eine Eisenbestimmung in der Lösung, dafs nicht mehr als 0.017 g Fe niedergeschlagen worden war. Nach Gleichung (1) entspricht diese Menge Eisen 0.028 g Kupfer. Es war also mehr Kupfer gelöst worden, als irgend einer der Gleichungen entspricht, vorausgesetzt, dafs alle basischen Eisensulfate unlöslich sind und daher ausfallen müssen. Diese Erscheinung erklärt sich leicht durch die Annahme der Löslichkeit eines der basischen Salze oder irgend eines Doppelsalzes. Die überstehende Flüssigkeit war infolge ihrer sehr dunkelbraunen Farbe fast undurchsichtig, wurde aber nach Zusatz von etwas Schwefelsäure sofort hell.

Bei Versuch 3 entstand ein starker gelbbrauner Niederschlag, welcher sich zu Boden setzte und Krystalle von Kupfersulfat enthielt. Bei Versuch 4 bestand die ganze Masse schliefslich aus einem homogenen Brei, der nicht aus der Flasche gegossen werden konnte. Das Produkt dieser beiden Versuche wurde nicht analysiert. Sie zeigen, dafs zu wenig Wasser vorhanden war, um alle löslichen Produkte in Lösung zu halten. Die folgenden Versuche wurden daher mit einer zehnfach verdünnten Lauge gemacht. In Tabelle 2 sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Im folgenden die nähere Betrachtung der beiden Versuche:

Tabelle 2. Temperatur 80°.

Nr.	Verhältnis $CuO : Fe_2(SO_4)_3$ bezw. $CuO : SO_4$	Gramm CuO	Gramm Cu	Gramm Fe‴ in 50 ccm d. Lösung	Dauer des Versuches	Gramm Cu aufgelöst	Rückstand	Gramm Fe″ in 50 ccm vorhanden	Gesamt-Fe in 50 ccm
1	1 : 1	0.2037	0.1592	0.2809	4 St.	0.1592	—	—	0.2809
2	3 : 1	0 6111	0.4776	0.2809	4 St.	0.4692	rot	0.0073	0.0688
3	5 : 1	1.018	0.7960	0.2809	4 St.	0.6435	rotbraun	—	—
4	10 : 1	2.061	1.609	0.2833	5 St. 40 Min.	0.3579	braun	—	0.0058
5	10 : 1	2.061	1.609	0.2833	2 St.	0.6149	braun	—	—
6	10 : 1	2.037	1.592	0.2809	1 St.	0.6399	rotbraun	—	—
7	10 : 1	2.037	1.592	0.2809	2¾ St.	0.5146	gelbbraun	—	—
8	10 : 1	2.037	1.592	0.2809	5 St. 35 Min.	0.3643	braun	—	—
9	2 : 1	0.4074	0.3180	0.2809	5 St. 35 Min.	0.3136	rot	0.108	0.1744
10	—	0.2754	0.2205	0.2809	50 Min.	0.2205	—	—	0.2809
11	1 CuO : 1 SO_4	0.8736	0.6995	0.2809	50 Min.	0.5099	gelbbraun	—	—
12	1 CuO : 1 SO_4	0.8736	0.6995	0.2809	2 St.	0.5727	gelbbraun	0.108	0.100
13	1 CuO : 1 SO_4	0.8736	0.6995	0.2809	4 St.	0.5788	gelbbraun	0.0974	0.0933
14	1 CuO : 1 SO_4	0.9590	0.7663	0.2809	5 St.	0.7066	gelbbraun	—	—

Wie oben bereits erwähnt, enthalten 50 ccm der Lösung 0.2809 g Eisen und 0.3404 g freie Schwefelsäure. Diese Menge Säure ist imstande 0.2208 g Kupfer aus Kupferoxyd in Kupfersulfat zu verwandeln. Es wäre natürlich zweckmäfsiger gewesen, ohne freie Säure zu arbeiten, in welchem Falle die 0.2208 g Kupfer nicht in Rechnung hätten gezogen werden müssen. Solch eine Lösung konnte aber, ausgehend von Ferrisulfat nicht hergestellt werden.

In Versuch 1, wo weniger als 0.2208 g Kupfer vorhanden waren, wurde alles Kupferoxyd gelöst, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Hier spielt das Ferrisulfat gar keine Rolle.

In Versuch 2, bei dem die Einwirkungsdauer dieselbe war, wie in Versuch 1, wurde das Verhältnis von $CuO : Fe_2(SO_4)_3$ vergröfsert. Hier wurden 0.2121 g Eisen niedergeschlagen und 0.4692 g Kupfer gelöst. Ziehen wir von letzterer Zahl 0.2208 g Kupfer ab, — die Menge, die von der freien Säure gelöst werden konnte — so bleiben 0.2484 g Kupfer, die von Ferrisulfat in Lösung gebracht

worden sind. Nach Gleichung (1) entsprechen dieser Menge niedergeschlagenen Eisens 0.3613 g gelöstes Kupfer, nach Gleichung (2) 0.2404 g Kupfer und nach Gleichung (3) 0.1202 g Kupfer. Die Menge des durch Ferrisulfat in Lösung gebrachten Kupfers liegt also zwischen den nach den Gleichungen (1) und (2) berechneten Werten. Die Ursache, weshalb die Reaktion nicht nach einer der drei gegebenen Gleichungen quantitativ verläuft, wird später besprochen werden. Es ist noch zu erwähnen, dafs in diesem Versuche, wie in einigen anderen, in der Lösung etwas Ferroeisen gefunden wurde, das sehr wahrscheinlich den oxydierbaren Verunreinigungen des Kupferoxyds seine Entstehung verdankt. In denjenigen anderen Fällen, in denen überhaupt kein Eisen in Lösung blieb, wurde auch das Ferroeisen vom Kupferoxyd niedergeschlagen, wie ein später zu erwähnender Versuch zeigen wird.

In Versuch (3), bei dem das Verhältnis von $CuO : Fe_2(SO_4)_3$ noch mehr vergröfsert wurde, ging alles Eisen in den Niederschlag.

Nach Gleichung (1) hätten also 0.4786 g Cu
„ „ (2) „ „ 0.3190 g Cu
„ „ (3) „ „ 0.1590 g Cu

in Lösung gehen sollen. Zieht man, wie bei Versuch (2), von der Gesamtmenge gelösten Kupfers die durch die freie Schwefelsäure gelösten 0.2208 g Cu ab, so bleiben 0.4227 g von Ferrisulfat gelösten Kupfers, eine zwischen den von den Gleichungen (1) und (2) erforderten Werten liegenden Menge.

In Versuch (4) wurde aufser der Vergröfserung des Verhältnisses $CuO : Fe_2(SO_4)_3$ auch eine Verlängerung der Versuchsdauer vorgenommen. Im Gegensatz zu dem erwarteten Resultat war die Menge des durch Ferrisulfat in Lösung gegangenen Kupfers geringer, als in Versuch (3). Die naheliegendste Deutung dieses unerwarteten Resultates, die Annahme der Bildung unlöslicher basischer Salze durch Einwirkung des gelösten Kupfersulfates auf unverändertes Oxyd, sollte durch die Versuche 5—8, die bei konstantem Verhältnis $CuO : Fe_2(SO_4)_3$ bei verschiedener Einwirkungsdauer vorgenommen wurden, auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dafs mit zunehmender Versuchsdauer die Menge in Lösung befindlichen Kupfers stets abnimmt. Die oben gemachte Annahme wurde also bestätigt. Die Geschwindigkeit der Lösungsreaktion ist gröfser als diejenige der Fällung. Die Menge gelösten Kupfers erreicht ihr Maximum in dem Moment, wo alles Ferrisulfat

niedergeschlagen ist. Das ist schon nach der ersten Stunde der Fall, denn die in Versuch (6) enthaltene Lösung gibt nach erfolgter Entkupferung weder mit Ammoniak, noch mit Ferrocyankalium irgend welche Reaktion auf Eisen. Von jetzt an wird das gelöste Kupfer langsam, wahrscheinlich in Form eines basischen Salzes, wieder niedergeschlagen. Letztere Annahme wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

Eine Kupfersulfatlösung, die in 50 ccm 0.234 g $CuSO_4 + 5H_2O$ enthielt, wurde durch $3^1/_2$ stündiges Schütteln mit Kupferoxyd vollständig entkupfert. Bei einem mit äquivalenten Mengen CuO und $CuSO_4$ vorgenommenen Versuche war auch nach siebenstündigem Schütteln noch viel Kupfer in Lösung. Von anfangs vorhandenen 0.600 g Cu fanden sich am Ende der Reaktion in der Lösung noch 0.4172 g. Der Rest war in Form eines weifsen Niederschlages ausgefallen. Es war von Interesse, einmal den Niederschlag, der in den meisten Versuchen sehr ähnlich aussah, zu analysieren.

Der bei Versuch (4) erhaltene homogen gelbbraun aussehende:

43.98% Cu
11.13 „ Fe
20.67 „ SO_4.

Bei den Versuchen (7) und (8) wurden in den Lösungen auf SO_4-Bestimmungen ausgeführt. Wie zu erwarten war, stimmten in beiden Fällen die gefundenen Mengen SO_4 mit den aus den Mengen gelösten Kupfers berechneten Zahlen annähernd überein. Es war also, was ja in Anbetracht der Gegenwart basischer Salze zu erwarten war, keine freie Säure vorhanden.

Die Bedingungen von Versuch 9 liegen, was das Verhältnis $CuO : Fe_2(SO_4)_3$ betrifft, zwischen denjenigen der Versuche (1) und (2). Wie bei Versuch (2), so sah auch hier der Niederschlag, im Gegensatz demjenigen bei den mit viel CuO ausgeführten Versuchen, nicht braun, sondern rot, eisenoxydfarbig aus. Durch die Analyse wurden 1.021 g SO_4 in der Lösung, welche ursprünglich 1.056 g SO_4 besafs, gefunden, entsprechend einer Annahme von 0.035 g SO_4. Wenn die niedergeschlagene Eisenverbindung die Formel $Fe_2O_3SO_4$ hätte, so würden die 0.1065 g Eisen 0.0914 g SO_4 verlangen. Es scheint also, da nicht so viel SO_4 niedergeschlagen worden war, dafs die Gleichung (1) begünstigt wird, wenn ein Überschufs von Ferrisulfat vorhanden ist. Die in der Lösung vorhandenen Mengen Fe″, Fe‴ und Cu brauchten zur Neutralisation nicht 1.021 g, sondern

nur 0.942 g SO_4, es mufs also in der Lösung etwas freie Säure vorhanden sein.

Versuch (10) wurde ausgeführt, um zu beweisen, dafs in der Ferrisulfatlösung genug freie Säure vorhanden war, um 0.2209 g Kupfer zu lösen.

Der Zweck der Versuche 10—14, bei denen die Verhältnisse so gewählt waren, dafs Cu und SO_4 in äquivalenten Mengen vorhanden waren, war, um zu ermitteln, ob zwischen CuO und $Fe_2(SO_4)_3$ ein vollständiger Austausch stattfinden kann.

Das Resultat war ein negatives. Auch bei Versuch 14, der mit dem ganz reinen Kupferoxydpräparat ausgeführt wurde, war eine vollständige Umsetzung nicht zu erreichen.

Beim Auslaugen eines Erzes wird, infolge seines Gehaltes an Cupriverbindungen immer Ferrosulfat gebildet. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob $FeSO_4$ auf Kupferoxyd einwirkt. Eine neutrale Lösung von Eisenvitriol, welche in 50 ccm 0.2809 g Ferroeisen enthielt, wurde mit der äquivalenten Menge Kupferoxyd (0.3993 g) 2 Stunden 50 Minuten im Thermostat geschüttelt. Es wurden 0.1942 g Kupfer ausgelaugt und 0.1906 g Eisen niedergeschlagen. Die einfachste Gleichung für den Austausch von O gegen SO_4 wäre die folgende:

$$FeSO_4 + CuO = FeO + CuSO_4.$$

Wahrscheinlich verläuft die Reaktion primär nach obiger Gleichung, sekundär aber reagiert auf noch vorhandenes Kupferoxyd nicht nur Ferrosulfat, sondern auch das gebildete Kupfersulfat, indem sich ein Niederschlag von basischem Kupfersulfat bildet.

Nach dieser Gleichung sollten 0.316 g Kupfer gelöst werden, also mehr als gefunden wurde. Entsprechend dieser Anschauung können im Niederschlag durch Lösen desselben in Säure sowohl Ferroverbindungen, als auch Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Ein notwendiger Schlufs aus diesen Annahmen wäre, dafs bei Anwendung von Kupferoxyd in grofsem Überschufs Kupfer und Eisen als Hydroxide oder basische Salze vollständig niedergeschlagen werden müfsten. Es wurde daher eine Ferrosulfatlösung mit dem 50fachen der äquivalenten Menge an Kupferoxyd während 4 Stunden im Thermostaten bei 80° geschüttelt. Die über dem Niederschlag stehende vollständig farblose Flüssigkeit zeigte, auf Kupfer und Eisen geprüft, keinerlei Reaktion.

Zur Untersuchung der bei der Einwirkung von Eisensalzen auf Kupferoxyd stattfindenden Vorgänge wurden die Reaktionen zwischen:

a. Kupferoxyd und Ferrisulfat
b. Kupferoxyd und Ferrosulfat
c. Kupferoxyd und Kupfersulfat

untersucht.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Kupferoxyd reagiert mit Ferrisulfat wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 = 3\,CuSO_4 + Fe_2O_3$$

oder $$3\,CuO + Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O = 3\,CuSO_4 + 2\,Fe(OH)_3$$

und zwar namentlich dann, wenn Kupferoxyd und Ferrisulfat in dem von dieser Gleichung geforderten Verhältnis vorhanden sind.

2. Kupfersulfat wird beim Schütteln mit Kupferoxyd als unlösliches basisches Sulfat abgeschieden. Die Menge abgeschiedenen basischen Salzes hängt vom molekularen Verhältnis zwischen CuO und $CuSO_4$ ab. Bei äquimolekularen Mengen findet die Abscheidung nur teilweise, bei grofsem Überschufs an Kupferoxyd vollständig statt.

3. Bei der Auslaugung von Kupferoxyd mit Ferrisulfat werden daher auch basische Kupfersalze abgeschieden und zwar um so mehr, je mehr Kupferoxyd im Verhältnis zum ursprünglich gelösten Eisen vorhanden ist, und je länger das Kupferoxyd auf die Lauge einwirkt.

4. Aus Ferrosulfatlösungen wird durch Kupferoxyd unter Bildung von Kupfersulfat Eisen ausgefällt. Das gebildete Kupfersulfat kann seinerseits durch überschüssiges Kupferoxyd wieder gefällt werden.

5. Beim Schütteln von Kupferoxyd mit Ferrisulfat spielen sich dementsprechend alle unter 1., 2., 3. und 4. angeführten Vorgänge, letzterer nur bei Gegenwart oxydierbarer Substanzen gleichzeitig ab, man erhält in der Lösung ein Gemisch von Ferrisulfat und Kupfersulfat und im Niederschlag neben unverändertem Kupferoxyd abgeschiedene basisches Kupfersalz und Eisenverbindungen (Fe_2O_3 und verschiedene basische Sulfate). Die Mengenverhältnisse der Reaktionsprodukte im Niederschlag und in der Lösung sind bedingt durch das Verhältnis der Massen der angewandten Körper, die Konzentration und die Zeit (wahrscheinlich auch durch die Temperatur). Bei einem Extrem, bei sehr grofsem Überschufs an Kupferoxyd, wird

alles Kupfer und alles Eisen niedergeschlagen, beim anderen Extrem, bei Anwendung von wenig Kupferoxyd, wird alles Kupfer gelöst.

6. In einem Falle löste sich Kupferoxyd in Ferrisulfat, ohne Eisen auszufällen. Hierbei entstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche beim Ansäuern blau wurde. Es ist also möglich, dafs unter Umständen Kupferoxyd mit Ferrisulfat unter Bildung löslicher basischer Salze reagieren kann.

7. In allen Fällen, in denen alles Eisen ausgefällt war, zeigte sich bei der Bestimmung von Cu und SO_4, dafs dieselben in äquivalenten Mengen vorhanden, die Lösung also neutral war. Nur in einem Fall bei Anwesenheit von Fe″ und Fe‴ wurde etwas freie Säure in der Lösung gefunden, obgleich schon ein basischer Niederschlag sich gebildet hatte.

Versuche mit Cuprooxyd.

Das Cuprooxyd, welches zuerst gebraucht wurde, war von Bender und Hobein bezogen. Es war ziemlich unrein, indem die Analyse nur 83.2 % Kupfer statt nach der Berechnung 88.8 % Cu ergab. Wahrscheinlich war Cuprioxyd beigemengt. Auch Spuren von Mangan waren vorhanden, dieses wurde während der Elektrolyse auf der Anode niedergeschlagen. Zunächst wurde ein Versuch mit der ca. 5 %igen Ferrisulfatlösung gemacht, dessen Resultat in folgender Tabelle gegeben ist:

Gew. Cu_2O	Gew. Cu in Cu_2O	Verhältnis $Cu_2O : Fe_2(SO_4)_3$	Gramm Fe‴ in d. Lösung	Versuchsdauer	Temperatur	Gramm Cu ausgelaugt	Gramm Fe reduziert
1.934	1.609	1 : 2	2.833	17 Min.	80°	Alles	1.34

Bei der Berechnung derjenigen Menge Fe‴, die nach der einfachsten Gleichung:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + H_2O$$

in Fe″ übergehen mufs, um 1.61 g Kupfer zu lösen, findet man 1.41 g Fe statt der gefundenen Menge von 1.34 g Fe.

Wenn die Verunreinungen auch nur teilweise aus Cuprioxyd bestehen, ist dieser Unterschied von 5 % leicht erklärbar, indem letztere von der Säure einfach gelöst wird. Bei einem Versuch, der mit doppelt so viel Cuprooxyd angestellt wurde, war die resul-

tierende Lösung so konzentriert, dafs sie nach dem Abkühlen auskrystallierte. Daher wurden die folgenden Versuche mit einer zehnfach verdünnten Ferrisulfatlösung angestellt. Tabelle 2 gibt eine Übersicht der Resultate derselben.

Tabelle 2.

Nr.	Verhältnis von $Cu_2O : Fe_2(SO_4)_3$	Gew. Cu_2O	Gew. Cu in Cu_2O	Gew. Fe''' in 50 ccm der Lösung	Dauer des Versuches	Gramm Cu gelöst	Rückstand	Gramm Fe'' in 50 ccm	Gesamt-Fe in 50 ccm
1	1 : 2	0.1913	0.1592	0.2809	4 St.	alles	—	0.1240	0.2809
2	$1^1/_2 : 2$	0.2869	0.2388	0.2809	4 St.	alles	—	0.1717	0.2809
3	3 : 2	0.5739	0.4776	0.2809	4 St.	0.4302	braun	0.2352	0.2347
4	6 : 2	1.1478	0.9552	0.2809	4 St.	0.4443	rot	0.2219	0.2210
5	10 : 2	1.9354	1.609	0.2833	5 St. 40 Min.	0.4723	—	0.202	0.205
6	1 : 1	0.3661	0.3206	0.2822	Einige Min.	alles	—	0.2550	0.2822
7	1 : 1	0.7322	0.6412	0.2822	Einige Min.	alles	—	0.2583	0.2822
8	1 : 1	0.732	0.6412	0.2822	1 St.	alles	—	0.2709	0.2822
9	1 : 1	0.805	0.705	0.2822	Einige Min.	0.2780	—	0.2368	0.2822

In Versuch (1), in welchem nach obiger Gleichung ein Überschufs der Lösungsmittel vorhanden war, wurde alles gelöst und 0.124 g Eisen reduziert. Nach der oben angenommenen Gleichung hätte diese Menge Kupferoxyde 0.140 g Eisen reduzieren sollen.

Im Versuch (2) ist die gefundene Menge reduzierten Eisens ebenfalls geringer als die nach der Gleichung berechnete:

gefunden 0.171 g Fe
berechnet 0.210 g Fe.

Im Versuch (3) hätten 0.378 g Eisen reduziert werden sollen, aber es war nicht so viel Fe''' vorhanden, es entstand daher ein Niederschlag, aber nicht in dem Mafse wie bei Cuprioxyd. Mit Cuprozyd wurde stets weniger als die Hälfte der vorhandenen Eisenmenge niedergeschlagen. Ferner wurde immer gefunden (siehe Versuche 3, 4 und 5), dafs das in der Lösung bleibende Eisen in der Ferroform vorhanden war. Diese Tatsache sowohl, als auch die

Unmöglichkeit, alles Eisen auszufällen, und das Vorhandensein von Ferroeisen im Niederschlag macht folgende Prozesse wahrscheinlich:

1. $Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2O = CuO + CuSO_4 + 2FeSO_4$.
2. $FeSO_4 + CuO = CuSO_4 + FeO$.

Die Möglichkeit des in der zweiten Gleichung gegebenen Prozesses erhellt aus den mit Cuprioxyd diesbezüglich ausgeführten Versuchen. Aufserdem wurde später gefunden, dafs Ferrosulfat und Cuprooxyd kaum aufeinander reagieren.

Beim Versuch 5 wurde die Menge Cuprooxyd gesteigert mit dem Resultat, das mehr Eisen ausgefällt wurde.

Um die Gleichung

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O$$

genauer zu prüfen, folgen jetzt Versuche, die mit von KAHLBAUM bezogenem Cuprooxyd, welches 87,6 % Kupfer statt der berechneten Menge von 88.8 % enthält. In den Versuchen 6, 7 und 8 waren Kupferoxydul und Ferrisulfat in äquimolekularen Mengen vorhanden. Das Kupferoxydul war jeweilen zum gröfsten Teil schon gelöst, bevor die Flasche in den Thermostaten gestellt werden konnte. Die Versuche 6 bis 9 zeigten, dafs bei besserem Luftabschlufs Resultate erzielt werden konnten, die besser mit den aus der Gleichung berechneten Werten übereinstimmten. In Versuch 6 z. B., bei welchem mehr als 50 ccm Luft vorhanden waren, stimmt das Resultat mit den aus der Gleichung berechneten Zahlen nur auf ca. 10 %, in Versuch 9 dagegen auf 3 %. Die Flasche enthielt hier nur 15—20 ccm Luft und wurde nur einige Minuten mit der Hand bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Berechnung vermochte der vorhandene Luftsauerstoff unter diesen Umständen 0.04 g Eisen zu oxydieren, was der fehlenden Menge Ferroeisens reichlich entspricht. Auf Grund dieser Versuche darf daher die gegebene Gleichung als richtig angesehen werden.

Es war nun noch die Einwirkung von Kupfersulfat und Ferrosulfat auf Kupferoxydul zu untersuchen. 50 ccm einer Lösung, welche 0.6000 g Kupfer enthielt, wurde 8 Stunden mit 4 g KAHLBAUMschem Cuprooxyd geschüttelt. In der Lösung wurde dann das Kupfer bestimmt. Es wurden 0.557 g Cu gefunden, also 0.04 g weniger als bei Beginn des Versuches. In Anbetracht der geringen Differenz scheint es wahrscheinlich, dafs die Abnahme durch Ver-

unreinigungen des Cuprooxyds bedingt ist, so daſs es wahrscheinlich ist, daſs keine oder doch nur eine äuſserst geringe Reaktion zwischen diesen Körpern stattfindet. Ein ganz ähnliches Resultat ergab ein Versuch mit Ferrosulfat: 100 ccm einer Lösung, welche 0.7466 g Eisen enthielten, wurden 3 Stunden bei 80° mit ca. 2 g Cuprooxyd geschüttelt. Es wurde dann in der Lösung 0.7086 g Ferroeisen gefunden; daher waren 0.038 g Eisen niedergeschlagen und 0.035 g Kupfer gelöst worden, Quantitäten, die vermuten lassen, daſs sie auch von den Verunreinigungen herrühren können.

Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

Zur Untersuchung der bei der Einwirkung von Eisensalzen auf Cuprooxyd stattfindenden Reaktionen wurde die Einwirkung von

a) Cuprooxyd auf Ferrisulfat und Schwefelsäure,
b) Cuprooxyd auf Ferrosulfat,
c) Cuprooxyd auf Cuprisulfat

untersucht.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Cuprooxyd reduziert Ferrisulfat zu Ferrosulfat, hierbei werden Verbindungen des zweiwertigen Eisens sowohl, als auch des dreiwertigen ausgefällt.

2. Kupfersulfat wird von Kupferoxydul nicht verändert.

3. Ferrosulfat ist ohne Einwirkung auf Kupferoxydul.

4. Aus 1., 2. und 3. folgt: Wenn Cuprooxyd in Überschuſs ist, so wird alles Eisen reduziert und vielleicht auch in kleinen Mengen ausgefällt. Andernfalls erhält man in der Lösung ein Gemisch von Fe″-, Fe‴- und Cu″-Ionen.

Versuche mit Cuprosulfid.

Die Gleichung, welche für die Einwirkung von Ferrisulfat auf Cuprooxyd angegeben wird, ist die folgende:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S.$$ [1]

Der Zweck dieses Teiles der Untersuchung ist, diese Gleichung zu prüfen.

Das Präparat, welches zunächst gebraucht wurde, war von Merck bezogen, in Form viereckiger Stangen. Diese wurden im Mörser zerkleinert und durch ein Sieb Nr. 80 (80 Maschen pro Zoll engl.)

[1] Borchers, Elektrometallurgie.

geschüttelt. Die Lösung war also bedeutend gröber als in den bis jetzt ausgeführten Versuchen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet:
Cu 78.4 %	79.86 %
S 21.5 „	20.14 „

Für den ersten Versuch wurde die ungefähr 5 %ige Ferrisulfatlösung gebraucht. Folgende Tabelle gibt die Resultate:

Verhältnis $Cu_2S : Fe_2(SO_4)_3$	Gramm Cu_2S	Gramm Cu in dem Cu_2S	Gramm Fe''' in der Lösung	Versuchsdauer	Gramm Cu gelöst	Gramm Fe reduziert	Berechnete Gramm Fe reduziert
1 : 2	2.052	1.609	2.833	1/4 St.	0.9600	1.675	1.69

Beim Vergleich der Menge reduzierten Eisens mit der nach obiger Gleichung berechneten Zahl ergibt sich eine ziemlich gute Übereinstimmung. Nun wurde etwas Cuprosulfid dargestellt durch Fällung von Kupfersulfid aus einer Kupfersulfatlösung und Reduktion im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Versuche, die mit diesem Präparat ausgeführt wurden. Hier wurde die ca. 1/2 %ige Lösung angewandt:

Nr.	Gramm Cu_2S vorhanden	Cu in dem Cu_2S vorhanden	Gramm Fe''' in der Lösung	Versuchsdauer	Gramm Cu gelöst	Gramm Fe reduziert	Gramm red. Fe berechnet	Vol. der Lösung
1	0.876	0.6995	0.2822	2 St. 5 Min.	0.2280	0.285	0.402	50
2	1.752	1.399	0.2822	2 St. 5 Min.	0.2208	0.286	0.389	50
3	0.946	0.756	0.5644	1/4 St.	0.3168	0.5546	0.5578	100
4	0.946	0.756	0.5644	6 St.	0.3238	0.5645	0.5700	100

Aus den Versuchen 1 und 2 ist ersichtlich, dafs nach der Menge gelösten Kupfers mehr Eisen hätte reduziert werden sollen, als überhaupt in der Lösung vorhanden war. Die Veranlassung dazu gab aber der Luftsauerstoff, wie die zwei folgenden Versuche beweisen: Hier waren die Flaschen fast vollständig gefüllt und das zur Verdünnung der 5 %igen Lösung verwendete Wasser ausgekocht. Hier stimmen die gefundenen mit den berechneten Mengen Eisen

bis auf ein Prozent überein. Die gefundenen Mengen waren aber auch jetzt immer noch kleiner, als die berechneten, was sich durch die Einwirkung der noch vorhandenen Luft oder durch die lösende Wirkung der Schwefelsäure erklären läfst. Es war also der Vollständigkeit halber wünschenswert, die Wirkung der Schwefelsäure auf Cuprosulfid zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden die zwei folgenden Versuche mit bestleitender Schwefelsäure angestellt:

Gramm Cu_2S	Kubikzentimeter H_2SO_4	Dauer des Versuches	Temperatur	Gramm Cu in 50 ccm gelöst
1.0	100	$5^1/_4$ St.	80°	0.0085
0.5	50	$5^1/_4$ St.	80°	0.0468

Kupfersulfür wird also von Schwefelsäure bei Gegenwart von Luft etwas angegriffen. Zur Erledigung der Frage, ob zwischen Kupfersulfür und Kupfersulfat bezw. Ferrosulfat eine Reaktion stattfindet, sollten die folgenden zwei Versuche dienen.

100 ccm einer Kupfersulfatlösung, welche 1.194 g Kupfer enthielten, wurden während 6 Stunden bei 80° mit 5 g Merckschen Kupfersulfür geschüttelt. Nach Beendigung der Einwirkung waren 1.186 g Kupfer in der Lösung, was einer nur ganz unbedeutenden Abnahme entspricht.

Die zum zweiten Versuch verwendete Lösung von Ferrosulfat war mit ausgekochtem Wasser hergestellt und enthielt 0.2849 g Eisen in 50 ccm. 100 ccm derselben wurden mit 0.963 g Kupfersulfür $2^3/_4$ Stunden bei 80° geschüttelt. Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff probiert, keine Fällung, enthielt also kein Kupfer. Die Eisenbestimmung gab eine Zahl, die bis auf 0.3 % mit der angewandten Menge übereinstimmte. Im folgenden sind die Resultate dieser Versuche zusammengestellt. Es wurde untersucht die Einwirkung von:

a) Cuprosulfid auf Ferrisulfat,
b) Cuprosulfid auf Ferrosulfat,
c) Cuprosulfid auf Cuprisulfat,
d) Cuprosulfid auf Schwefelsäure.

Aus diesen Versuchen geht hervor:

1. Die Einwirkung von Cuprosulfid auf Ferrisulfat findet nach der Gleichung:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S$$

statt.

2. Das gebildete $FeSO_4$ wirkt auf Kupfersulfür nicht ein.

3. Das gebildete $CuSO_4$ wirkt auf Kupfersulfür nicht ein.

4. Schwefelsäure vermag bei Gegenwart von Luftsauerstoff Cuprosulfid langsam zu lösen. Die Anwesenheit oder Abwesenheit von Schwefelsäure in der Lauge ist also für ihre Wirkung auf Cuprosulfid von sehr wenig Belang.

Versuche mit Kupfersulfid.

Sucht man eine Gleichung für die Reaktion zwischen Kupfersulfid und Ferrisulfat aufzustellen, so scheint die folgende die einfachste zu sein:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4 + S.$$

Zur Prüfung dieser Gleichung wurden folgende zwei Versuche mit der ungefähr 0.5 %igen Lauge ausgeführt. Das Kupfersulfid wurde durch Fällung einer Kupfersulfatlösung mit Schwefelwasserstoff dargestellt.

Nr.	Gramm Cu in CuS	Gramm CuS angewandt	Gramm Fe''' in der Lösung	Temperatur	Versuchsdauer	Gramm Cu ausgelaugt	Gramm Fe reduziert	Berechnete Gramm Fe reduziert
1	0.3206	0.4824	0.5644	80°	6 St.	0.2495	0.3520	0.4393
2	0.6995	1.053	0.2822	80°	2 St.	0.2377	0.2798	0.4186

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dafs im Versuch 1, bei Gegenwart von wenig Luft, die entstandene Menge Ferroeisen geringer ist als diejenige, die nach der Berechnung hätte entstehen sollen; ferner dafs bei Versuch 2 diejenige Menge Ferroeisen, die bei der Reaktion hätte entstehen sollen, gröfser ist, als die überhaupt vorhandene Menge Ferroeisen. In einem Fall wurde der Rückstand mit Schwefelkohlenstoff behandelt und abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein Rückstand von Schwefel. Bei dieser Auslaugung war also Schwefel abgeschieden worden, was für die Annahme obiger Gleichung spricht. Ist aber diese Gleichung richtig, so mufs das überschüssige Kupfer auf

andere Weise gelöst worden sein. Möglicherweise hatte der immer mehr oder weniger vorhandene Sauerstoff der Luft das Kupfersulfid direkt zu Sulfat oxydiert. Durch folgenden Versuch wurde dies bestätigt: In einer Flasche von 100 ccm Inhalt, die mit 50 ccm Wasser und 1 g Kupfersulfür beschickt war, wurde die Luft oberhalb der Flüssigkeit durch Sauerstoff aus einer Sauerstoffbombe verdrängt. Nach $5^1/_2$ stündigem Schütteln bei 80° ergab eine Kupferbestimmung 0.171 g gelösten Kupfers. Dieser Versuch gibt die Erklärung für den grofsen Überschufs an gelöstem Kupfer, der bei den anderen Versuchen gefunden wurde. Von Versuchen, die nun noch mit Schwefelsäure, Kupfersulfat und Ferrosulfat angestellt wurden, gibt folgende Tabelle die Resultate:

Lauge	Vol.	Gew. CuS	Dauer des Versuches	Gramm Cu in 100 ccm gelöst
Bestleitende H_2SO_4	100 ccm	1.00	3 St.	0.0688
1.15 %iges $CuSO_4$	100 ccm	1.00	6 St.	0.079
0.55 %iges $FeSO_4$	100 ccm	1.00	6 St.	0.071

In allen Fällen war ungefähr dieselbe Menge Kupfer gelöst worden, wofür die Tatsache, dafs immer dieselbe Luftmenge mit eingeschlossen war, eine genügende Erklärung bieten dürfte. Kupfersulfid ist also in diesen Reagentien unlöslich.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind folgende:

Es wurde untersucht das Verhalten von:

a) Cuprisulfid gegen Ferrisulfat,
b) Cuprisulfid gegen Ferrosulfat,
c) Cuprisulfid gegen Cuprisulfat,
d) Cuprisulfid gegen Schwefelsäure,
e) Cuprisulfid gegen Sauerstoff

mit folgenden Resultaten:

1. Kupfersulfid wird von $Fe_2(SO_4)_3$ unter Schwefelabscheidung und Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz gelöst, wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S.$$

Die Reaktion vollzieht sich aber schwieriger als bei Cu_2S.

2. Kupfersulfid wird durch Sauerstoff bei 80° direkt zu Kupfersulfat oxydiert.

3. Zwischen Kupfersulfid und Kupfersulfat, Ferrosulfat und Schwefelsäure findet keine Reaktion statt.

Versuche mit Eisenoxyd.

In den meisten Kupfererzen finden sich auch Eisenverbindungen, welche durch Rösten in Oxyd verwandelt werden. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, ob Eisenoxyd von Ferrisulfat gelöst wird. Zu diesem Zwecke wurden 2.25 g Fe_2O_3 mit 50 ccm Ferrisulfatlösung, welche 2.83 g Eisen enthielt, ca. eine Stunde geschüttelt. Gleichzeitig war von Ferrisulfat herrührend auch etwas Säure vorhanden. Die Analyse der Lösung ergab einen Eisengehalt von 2.79 g Fe. Dann wurde Eisen aus 10 ccm einer 5%igen Lösung mit Ammoniak ausgefällt, gewaschen bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gab und dann eine Stunde lang mit 50 ccm einer Ferrisulfatlösung, welche 0.282 g Eisen enthielt, geschüttelt. Der Rückstand wurde abfiltriert und vollständig ausgewaschen. In einer Probe wurde dann nach dem Lösen in Salzsäure etwas SO_4 gefunden. Es war also unter diesen Umständen ein basisches Salz gefällt worden. Nach dem Resultat der Analyse der Lösung war auch Eisen gelöst worden, indem nach dem Schütteln 50 ccm der Lösung 0.0582 g Fe mehr enthielten, als vorher. Doch war jedenfalls diese Zunahme von 21% der Wirkung der im Ferrisulfat enthaltenen freien Säure zuzuschreiben.

Der abgeschiedene Schwefel.

Da bei schwefelhaltigen Erzen während der Auslaugung Schwefel abgeschieden wird, so mufste untersucht werden, ob dieser durch Ferrisulfat zu Schwefelsäure oxydiert werden kann. Zur Beantwortung dieser Frage wurde folgender Versuch angestellt:

Der Schwefel kommt bekanntlich in verschiedenen Modifikationen vor, deren Verhalten gegen Lösungsmittel und chemische Reagenzien sich verschieden gestaltet. Im vorliegenden Falle ist es nur von Interesse, diejenige Form zu untersuchen, in der der Schwefel der Kupfersulfide abgeschieden wird. Um diesen Schwefel zu erhalten, wurde Kupfersulfür viermal jeweilen mit frischer 6%iger Ferrisulfatlösung in einem Becherglase erwärmt. Der jetzt gröfstenteils aus Schwefel bestehende Rückstand wurde vollständig ausgewaschen,

getrocknet und dann 5 Stunden lang mit einer neuen Probe von 50 ccm der ca. 6%igen Ferrisulfatlösung bei 80° geschüttelt. Vor dem Schütteln enthielt die Lösung 213.1 g SO_4 pro Liter, nachher 216 g SO_4. Daraus ist ersichtlich, dafs das Ferrisulfat nur sehr unbedeutende Quantitäten von Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydieren vermag, dafs also diese Reaktion für die Praxis keinerlei Bedeutung haben kann.

Versuche mit Schwefeldioxyd.

Eine andere Methode, in der Lauge Schwefelsäure darzustellen, könnte darin bestehen, dafs man die Röstgase, die Schwefeldioxyd enthalten, in die Lösung von Ferrisulfat einleiten würde. Schwefeldioxyd ist ja ein wohlbekanntes Reduktionsmittel, und es dürfte von Interesse sein, sein Verhalten in diesem Fall genau zu untersuchen, namentlich da es ja hier nicht als reines Gas, sondern nur in verdünntem Zustande in Betracht kommen kann.

Zur künstlichen Herstellung des Gemisches wurden Schwefeldioxyd, das einer Bombe, und Luft, die einem Gasometer entnommen war, zur Ermöglichung der Stromregulierung jedes für sich durch eine Waschflasche geleitet, dann durch ein Gabelrohr vereinigt und nun durch eine im Thermostaten von 80° stehende Flasche mit Ferrisulfatlösung geleitet. Der erste Versuch wurde mit reinem Schwefeldioxyd, wie es der Bombe entnommen wurde, gemacht. Zur Bestimmung der durchgegangenen Gasmenge wurden die in einer bestimmten Zeit durch die Waschflasche gehenden Blasen gezählt und nachher die Menge Luft, die mit derselben Blasenzahl durch dieselbe Waschflasche ging, in einem Mefszylinder gemessen. Diese Methode ist ungenau und kann nur zu einer annähernden Bestimmung verwendet werden. Der Versuch dauerte 50 Minuten, in welcher Zeit 2.1 l SO_2 durchgeflossen waren. 2.1 l enthalten 6 g SO_2, welche 10.5 g Fe''' zu Fe'' zu reduzieren vermögen.

Das überschüssige Schwefeldioxyd wurde durch Kohlendioxyd, welches einer Bombe entnommen wurde, vertrieben und die 50 ccm auf 250 ccm verdünnt. Hiervon wurden 10 ccm mit Permanganat titriert. Es hatten sich 0.93 g Fe''' zu Fe'' reduziert, was einer Ausbeute von 8.9% entspricht.

In 5 ccm derselben verdünnten Lösung wurde eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt. Es waren in 250 ccm 11.420 g SO_4 enthalten, während vor dem SO_2-Einleiten 250 ccm der (verdünnten) Lösung 10.65 g SO_4 enthielten. Es waren also 0.77 g SO_4 gebildet

worden. Da 6 g SO_2 9 g SO_4 entsprechen, so berechnet sich hier die Ausbeute zu 8.6%, welcher Wert mit dem aus der Menge gebildeten Ferrosalzes erhaltenen übereinstimmt.

Die Röstgase sind aber nicht reines Schwefeldioxyd. Die meisten enthalten weniger als 8.6% SO_2 und bisweilen sinkt der Gehalt unter 6%. Es wurde daher ein Versuch angestellt, bei welchem der im letzten Versuch verwendete Strom von Schwefeldioxyd mit einem ca. 10mal so starken Strom von Luft gemischt und das resultierende Gasgemisch bei ca. 80° während 50 Minuten durch die Lösung geleitet wurde. Die Analysen wurden gleich ausgeführt wie beim letzten Versuch. Sie ergaben, dafs 0.405 g Eisen reduziert wurden, was einer Ausbeute von 4% entspricht. Die SO_4-Analyse ergab 0.560 g SO_4, entsprechend 6% Ausbeute.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs auf diesem Wege eine bedeutende Menge von Schwefelsäure gewonnen werden kann. Man wird sich jedoch in der Praxis dieses Verfahrens nicht bedienen, so lange man es mit einer Lauge zu tun hat, welche vermöge ihres Gehaltes an Ferrisulfat noch zum Auslaugen von Erzen verwendet werden kann, weil in diesem Falle Ferrisulfat durch Reduktion verloren gehen würde. Wohl aber läfst sich die Einleitung von Schwefeldioxyd (also Röstgasen) in der Praxis dazu verwerten, in einer Lauge, welche zur Laugung von Erzen gedient hat, die letzten Spuren von Ferrisulfat zu reduzieren, also die durch die Auslaugung begonnene Reduktion mit Hilfe von Schwefeldioxyd zu beenden. Die Lösung wird dabei natürlich schwefelsäurehaltig, und es frägt sich, ob diese nicht bei der Elektrolyse schädlich einwirkt. Jedenfalls würde die schweflige Säure an die Anode gehen, um auf Kosten des Eisens entweder direkt oder durch das zuerst gebildete Ferrisulfat oxydiert werden. In beiden Fällen würde sie daher auf die Stromausbeute nachteilig wirken.

Versuche mit einem Erze.

Die Analyse des Erzes gab folgendes Resultat:

Cu . .	29.99%
Fe . .	27.89 „
S . .	33.32 „
SiO_2 .	9.75 „
	100.95%

[1] Lunge, Sodaindustrie. Bd. 1. S. 176.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Läfst man die SiO_2 weg und rechnet den Rest auf 100% um, so stimmt die Zusammensetzung desselben mit demjenigen des Kupferkieses nahezu überein, wie folgende Tabelle zeigt:

	In $CuFeS_2$ enthalten	In dem Erz enthalten
Cu	34.4%	32.9%
Fe	30.6%	30.6%
S	34.9%	36.5%

Das Erz besteht daher aus Kupferkies und Quarz.

Die ersten Versuche zeigten, dafs das Erz von der 5%igen Ferrisulfaltlauge kaum angegriffen wird. Das durch ein Sieb Nr. 80 geschüttelte Mineralpulver wurde dann einige Stunden in einem emaillierten Teller über einem Bunsenbrenner geröstet und dann darin Kupfer und Schwefel bestimmt. Die Analyse ergab 28.8% Cu und 18.9% S. Aus dem Verhältnis Kupfer : Eisen berechneten sich 27.0% Eisen. Das geröstete Erz enthielt 7.6% Kupfersulfat und 2.3% Eisensulfat. In der folgenden Tabelle läfst sich der Lösungsvorgang verfolgen. Es wurde 5.351 g Erz und 50 ccm einer Lösung angewandt, welche 2.833 g Ferrisulfat enthielt. Die angewandte Menge Erz enthielt 1.54 g Cu.

Temperatur 83°.

	Nach 1/4 St.	Nach 1 St.	Nach 2 St. 10 Min.	Nach 6 St.
Gramm Cu gelöst	0.9045	1.047	1.118	1.163
% Cu gelöst	58.7	68.3	72.5	75.3
Gramm Fe gelöst	0.237	0.407	0.470	0.440
% Fe gelöst	16.5	27.2	31.4	29.4
Gramm Fe‴ vorhanden	2.080	2.001	1.908	1.751
% des ursprünglichen Fe vorhanden	73.5	70.5	67.4	61.8

Diese Resultate zeigen, dafs aus dem Erz in diesem Zustande nicht viel mehr als 75% des vorhandenen Kupfers ausgelaugt werden können. Die Auslaugung der letzten 3% erforderte viel Zeit. Der Verlauf der Auslaugung wird besser durch die Kurven, die in Tafel 1 eingetragen sind, veranschaulicht.

Eine zweite Versuchsreihe wurde angestellt mit einer kleineren Menge Erz. In diesem Fall gelang es, ein wenig mehr Kupfer auszulaugen, wie die folgende Tabelle und die Kurven auf Tafel 2 zeigen. Aber es blieben immer noch ganz beträchtliche Mengen zurück. Zu den folgenden Versuchen wurden 2.398 g Erz angewandt,

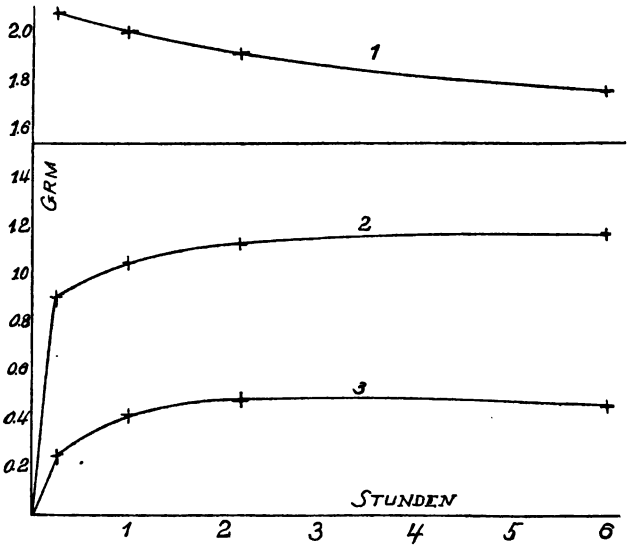


Fig. 1.

Kurve 1 = vorhandenes Ferrisulfat.
Gerade Linie = Kupfer im Erz im Anfang = Gesamtkupfer.
Kurve 2 = ausgelaugtes Kupfer.
Kurve 3 = ausgelaugtes Eisen.

welche 0.6899 g Kupfer und 0.6483 g Eisen enthielten. Angewandte Lauge gleich wie im vorhergehenden Versuch.

Tafel 2. Temperatur 80°.

	Nach $^1/_4$ St.	Nach 55 Min.	Nach 1 St. 55 Min.	Nach 6 St. 15 Min.
Gramm Cu ausgelaugt	0.4115	0.4700	0.4797	0.5415
% Cu ausgelaugt	59.6	68.0	69.5	78.5
Gramm Eisen ausgelaugt	0.107	0.195	0.191	0.239
% Eisen ausgelaugt	16.5	30.0	29.8	36.9
Gramm Fe''' noch vorhanden	2.312	2.033	2.024	1.819

Diese Versuche bestätigen die Resultate der zuerst angeführten. Nun wurden einige Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob durch frische Lauge noch mehr Kupfer ausgelaugt werden kann. Drei Flaschen wurden mit 100 ccm einer 6.05%igen Ferrisulfatlösung und 12 g Erz beschickt und 2 Stunden bei 80° geschüttelt. Es

TABELLE 2

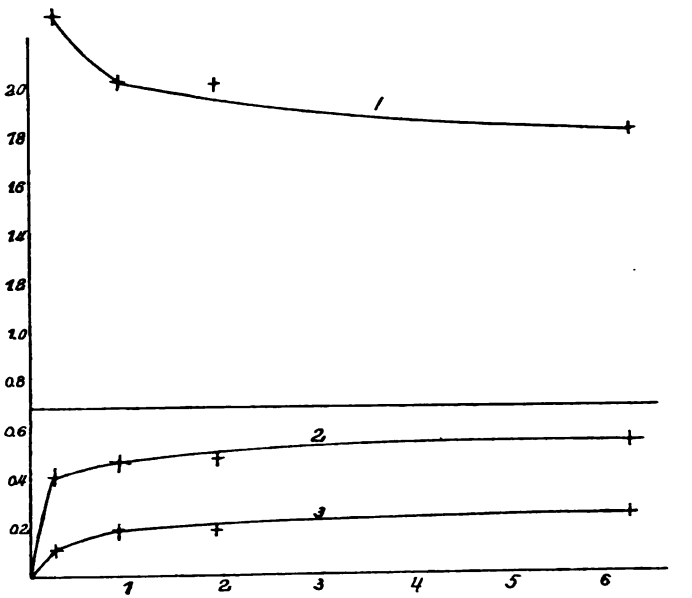


Fig. 2.

Kurve 1 = Ferrisulfat vorhanden.
Kurve 2 = Kupfer ausgelaugt.
Kurve 3 = Eisen ausgelaugt.
Gerade Linie = Kupfer im Erz am Anfang.

wurden in allen Fällen ca. 66% des vorhandenen Kupfers ausgelaugt. In je 10 ccm der Laugen aus den drei Flaschen wurden nämlich elektrolytisch Kupferbestimmungen gemacht, welche folgende Resultate ergaben: 65.6%, 66.2%, 66.2%. Die Flüssigkeit wurde dann abgehebert und je 100 ccm neue Flüssigkeit hinzugefügt. Die folgende Tabelle zeigt die dabei erhaltenen Resultate:

(Siehe Tabelle, S. 32.)

Die Flaschen wurden nun nochmals mit frischer Lauge beschickt und Flasche 1 wieder 1 Stunde, Flasche 2 $2^1/_2$ Stunden und

	Flasche 1 Nach 1 St.	Flasche 2 Nach 2½ St.	Flasche 3 Nach 5 St.
Gramm Cu ausgelaugt	0.193	0.256	0.350
% ausgelaugten Cu von Behandlung 1 u. 2	71.2	73.6	76.3
% ausgelaugten Cu von allen 3 Laugungen	73.5	76.4	79.6

Flasche 3 5 Stunden geschüttelt. Dabei wurde die Gesamtmenge an extrahierbarem Kupfer ausgelaugt, wie die dritte horizontale Kolonne zeigt. Die dritte Flasche wurde nochmals abgehebert, mit frischer Lauge gefüllt und 5 Stunden geschüttelt, wobei die Menge ausgelaugten Kupfers auf 81 % stieg.

Die bei diesen drei Versuchen erhaltenen Rückstände wurden vereinigt gewaschen, getrocknet und wieder geröstet. Der Kupfergehalt betrug dann noch 21.8 %. Diesmal wurde nur ein Versuch gemacht: 6 g wurden 1 Stunde bei 80° geschüttelt, wobei 1.210 g Kupfer gelöst wurden, entsprechend 91.8 %. In einer Flasche wurde nach 5stündigem Schütteln 94 % gelöst. Diese Versuche haben nur eine qualitative Bedeutung, indem sie zeigen, dafs das Erz nach längerem Rösten leichter extrahiert wird. Es wäre wegen der Ungenauigkeit dieser Versuche zwecklos, die genaue Prozentzahl des ausgelaugten Kupfers feststellen zu wollen. Auch würden sich die Versuche nicht untereinander vergleichen lassen. Daher wurde das Erz, womit die ersten Versuche ausgeführt worden waren, nochmals geröstet. Der Kupfergehalt betrug dann 30.2 %. 6 g dieses Erzes wurden 1 Stunde bei 80° mit 100 ccm der ca. 6 %igen Lösung geschüttelt, wodurch 1.702 g Kupfer oder 93.9 % gelöst wurden. Unter gleichen Bedingungen wurden in 5 Stunden 98.8 % gelöst.

Diese Versuche zeigen, dafs das Kupfer durch das Ferrisulfat ziemlich vollständig ausgelaugt werden kann, sobald das Erz genügend geröstet wird. Es fragt sich nun, welcher Natur die bei der Röstung entstehenden Verbindungen sind, die so viel leichter löslich sind, als das ursprüngliche Erz. Es scheint, dafs die Leichtlöslichkeit auf die Bildung von Kupferoxyd zurückzuführen ist. Wäre dies der Fall, so müfste man ebenso viel Kupfer durch Schwefelsäure ausziehen können. Um diese Frage zu entscheiden, wurden 6 g Röstprodukte mit 100 ccm bestleitender Schwefelsäure 5 Stunden geschüttelt. Dabei lösten sich 1.79 g Kupfer oder 97.7 %.

Bei der Untersuchung von Kupfersulfür war gefunden worden, dafs auch diese Verbindung ziemlich leicht löslich ist, und gerade diese Verbindung ist es, die in Kupferkies vorkommt, und zwar in Verbindung mit Eisensulfid. Es mufs also gerade diese Doppelverbindung von Eisensulfid und Kupfersulfür sein, welche die Einwirkung des Ferrisulfats auf das ungeröstete Eisen verhindert. —

Durch die zweite Röstung wurde die Sulfatmenge um ein geringes vermehrt. Es wurden 8.9 % Kupfersulfat gefunden, welche 1.8 % Schwefel entsprechen. Der Gesamtschwefelgehalt betrug 8.2 % es mufste also immer noch eine beträchtliche Menge Schwefel als Sulfid gebunden sein, doch konnte nicht entschieden werden, ob der Schwefel an Kupfer oder Eisen gebunden war. Jedenfalls war er auch nicht als Eisensulfat vorhanden, wie ein weiterer Versuch zeigte: Der Eisensulfatgehalt entspricht nämlich nur 0.4 % Eisen des Erzes.

Aus diesen Versuchen mit Kupferkies geht hervor:

1. Kupferkies wird von Ferrisulfat kaum angegriffen.

2. Durch genügendes Rösten wird das Erz in dem Sinne verändert, dafs fast alles Kupfer durch Ferrisulfatlösung oder durch Schwefelsäure gelöst werden kann. Die Löslichkeit in Schwefelsäure macht es wahrscheinlich, dafs es gröfstenteils als Kupferoxyd vorhanden ist.

Es wäre interessant, auch andere in Ferrisulfat lösliche Erze auf ihre Löslichkeit in Schwefelsäure zu untersuchen, doch ist dabei zu beachten, dafs man es, würde man auch die Laugerei mit Schwefelsäure beginnen, doch bei eisenhaltigen Erzen bald wieder mit Ferrisulfatlösungen zu tun haben würde.

Die Elektrolyse.

Die Elektrolyse besteht aus zwei Teilen: der Kupferabscheidung an der Kathode und der Oxydation der Lauge an der Anode. Als Elektrolysiergefäfs wurde das bei einem Kupfervoltameter übliche verwendet. Dasselbe wurde durch zwei Tonplatten in drei Teile geteilt.

Bei den Versuchen über Kupferabscheidung wurde im Anodenraum eine Bleiplatte in Schwefelsäure gestellt und im Kathodenraum ein Kupferblech in eine Lösung, welche die Zusammensetzung der regenerierten Lauge besafs.[1] Der Mittelraum enthielt auch

[1] Seite 6.

regenerierte Lauge. In denselben Stromkreis mit dieser Zelle wurden Kupfervoltameter, Ampèremeter und Regulierwiderstand geschaltet. Das Ampèremeter wurde nur zu orientierenden Zwecken gebraucht, denn die Stromstärke wurde immer aus den Messungen am Voltameter berechnet. Die angegebenen Stromdichten sind etwas zu grofs, da in der Formel

$$\text{Stromdichte} = \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Oberfläche}}$$

für die Oberfläche nur die eine Seite der Kathode in Rechnung gezogen wurde, während sich immer auch etwas Kupfer auf der hinteren Seite der Kathode abschied. Es wurde immer mit zwei Paaren von Kathoden gearbeitet, so dafs, während das eine Paar gewogen wurde, die Elektrolyse mit dem anderen fortgesetzt werden konnte. Ein Strom von Kohlendioxyd bewirkte eine gleichmäfsige Mischung der Flüssigkeit. Bei diesen Versuchen sollte ermittelt werden:

1. Wie weit darf die Lösung bei einer bestimmten Stromdichte entkupfert werden, um noch einen Kupferniederschlag von guter Beschaffenheit zu geben.

2. Welches sind die entsprechenden Stromdichten.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate der ersten Versuchsreihe. Die Stromdichte war $0.98 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$.

Zeit in Stunden	Cu in Voltameter in 1 Periode	Cu im Elektrolysiergefäfs in 1 Periode	Stromausbeute
$^1/_2$	0.3346	0.3301	98.65 %
1	0.3346	0.3328	99.45 %
$1^1/_2$	0.3377	0.3356	99.40 %
2	0.3385	0.3384	100 %
$2^1/_2$	0.3474	0.3469	99.97 %
3	0.3397	0 3399	100 %
$3^1/_2$	0.3321	0.3312	99.75 %
4	0.3340	0.3341	100 %
$4^1/_2$	0.3399	0.3352	—

Nach vier Stunden fing das Kupfer an, schwammig zu werden. Die Kathodenflüssigkeit wurde nun analysiert, und es ergab sich, dafs der Kupfergehalt nur noch 0.72 % betrug. Bei einem anderen Versuch unter denselben Bedingungen trat die Schwammbildung erst ein, als der Kupfergehalt bis auf 0.38 % gesunken war.

Folgende Tabelle gibt die Resultate bei einer Stromdichte von $1.8 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$

Zeit in Stunden	Cu in Voltameter in 1 Periode	Cu im Gefäfs in 1 Periode	Stromausbeute
$^1/_2$	0.6049	0.5934	98.1 %
1	0.6322	0.6157	97.4 %
$1^1/_2$	0.6123	0.6086	99.4 %
2	0.6038	0.6020	99.7 %

Am Ende der zweiten Stunde fing der Kupferniederschlag an, schlecht zu werden; die Elektrolyse wurde daher unterbrochen und der Kupfergehalt der Flüssigkeit bestimmt:

100 ccm der Lösung enthielten 0.98 g Kupfer.

Nun wurde die Stromdichte auf $0.47 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ erniedrigt und weiter elektrolysiert. Folgende Tabelle gibt die Resultate dieses Versuches:

Zeit in Stunden	Cu in Voltameter in 1 Periode	Cu im Gefäfs in 1 Periode	Stromausbeute
$^1/_2$	0.1689	0.1693	100 %
1	0.1589	0.1547	97.35 %
$1^1/_2$	0.1611	0.1595	99.02 %
2	0.1646	0.1622	98.55 %
$2^1/_2$	0.1639	0.1639	99.7 %
3	0.1658	0.1669	100 %

Die Endflüssigkeit war eine 0.05 % Kupferlösung. Es wurden noch 2 Versuche ausgeführt, der eine mit einer Stromdichte von $3.4 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$, der andere mit einer solchen von $2.6 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$. Im ersteren Falle fiel das Kupfer sofort schwammig, ebenso im letzten auch, aber nicht so stark. Diese Versuche zeigen, dafs aus einer reinen Lauge mit einer Stromdichte von $1.8 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ Kupfer von guter Beschaffenheit niedergeschlagen werden kann, so lange der Kupfergehalt nicht unter 1 % sinkt. Eine mit schwammigem Kupfer ausgeführte Analyse zeigte, dafs dieses frei von Eisen war. Aus diesen

Versuchen geht auch hervor, dafs es in bezug auf den Kupfergehalt der Lösung nicht eine bestimmte Grenze gibt, oberhalb welcher das Kupfer von guter Beschaffenheit ist und unterhalb welcher ihm dieselbe fehlt, mit anderen Worten, dafs dies nicht eine kritische Erscheinung ist. Mit aller Deutlichkeit zeigen das die zwei Versuche, bei denen bei einer Stromdichte von 0.98 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ das Kupfer das eine Mal bei einer Konzentration von 0.78 %, das andere Mal bei einer solchen von 0.38 % schwammig zu werden begann.

Der Einfluſs der Verunreinigungen ist nicht untersucht worden.

Der Vorgang an der Anode.

Für diesen Teil dieser Untersuchungen war es sehr wesentlich, dafs er genau unter den in den Siemensschen Elektrolysierbädern herrschenden Bedingungen durchgefiltert wurde. Wieviel Prozente oxydierten Eisens von der Anode wegfliefst, hängt natürlich von der Zirkulationsgeschwindigkeit des Elektrolyten, von der Gröfse und Beschaffenheit der Anodenoberfläche, von der Elektrodenentfernung und von der Elektrizitätsmenge ab. Alle diese Bedingungen werden durch eine Änderung in der Form der Bottiche beeinfluſst. Selbstverständlich ist der Einfluſs der Zirkulationsgeschwindigkeit sowohl, als auch derjenige der Beschaffenheit und Gröfse der Anodenoberfläche, indem es wesentlich ist, dafs immer oxydierbare Ferro-Ionen in der Nähe der Anode sich befinden. Wäre die Anode in der Nähe der Kathode, so würden mehr Ferri-Ionen durch Diffusion an die Kathode gehen und dort in Ferro-Ionen übergehen, als bei grofser Entfernung der Elektroden.

Diese Versuche konnten leider vorläufig nur in Einrichtungen angestellt werden, die in unvollkommener Weise denjenigen der Praxis entsprachen.

Die ersten Versuche gestalteten sich folgendermafsen: Als Anoden kamen runde Kohlenstäbe von 2 cm Durchmesser und 15 cm Länge zur Verwendung, deren jeder in einer mit der Anodenflüssigkeit gefüllten Tonzelle von 12,5 cm innerer Höhe und 4 cm Durchmesser stand. Diese Tonzellen befanden sich neben einer cylindrischen Kupferkathode in einem mit der Kathodenflüssigkeit gefüllten etwas gröfseren Glasgefäfse. Einige solcher in gleicher Weise gefüllter Zellen wurden, hintereinander geschaltet, elektrolysiert. Von Zeit zu Zeit wurde eine der Zellen herausgenommen und der Analyse

unterworfen, während die anderen weiter elektrolysiert wurden. Zur Orientierung über die Stromstärke diente ein Ampèremeter, während zur Messung der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge ein Kupfervoltameter zur Verwendung kam. Sie entspricht, da keine Rührvorrichtung angewandt wurde, einer sehr kleinen Zirkulationsgeschwindigkeit. Bei entgegengesetzter Anode enthielt eine Parzelle nur 100 ccm Flüssigkeit. Die Kathodenflüssigkeit wurde auch ihrem Volumen nach gemessen und zur Bestimmung des Verlustes an Eisen im Anodenraum auf Eisen analysiert. Die folgende Tabelle gibt die mit einer Stromstärke von 0.36 Amp. und einer Anodenfläche von 0.76 dm^2, also einer Stromdichte von 0.48 $\frac{Amp.}{dm^2}$ erhaltenen Resultate. Das Gewicht des wegdiffundierten Eisens wurde in der Berechnung von der Menge des oxydierten Eisens in Abzug gebracht, da sonst diese letztere Menge Eisen scheinbar zu grofs erschienen sein würde. Ferner wurde mit zwei Voltameterkathoden gearbeitet, um während des Wägens der einen eine Fortsetzung der Elektrolyse mit der anderen zu ermöglichen.

Erste Reihe.

Zeit	Gramm Fe'' in dem Anodenraum	Fe'' vom Anodenraum weg-diffundiert	Gramm Fe oxydiert	Gramm Cu in Voltameter niedergeschlagen	Gramm Fe, welche 100 % Ausbeute entsprächen	Ausbeute an oxydiertem Eisen
9 : 15	2.776	—	—	—	—	—
10 : 15	1.933	0.0671	0.776	0.419	0.738	105 %
11 : 15	1.451	0.1122	1.213	0.7642	1.344	90 %
12 : 15	1.058	0.104	1.614	1.1429	2.015	79.5 %
Elektrolyse unterbrochen und um 1 : 30 fortgesetzt.						
2 : 30	0.6676	0.1815	1.926	1.581	2.785	69 %
3 : 30	0.2446	0.1724	2.359	1.9707	3.47	68 %
4 : 30	0.1044	0.1890	2.483	2.4165	4.25	58.3 %

In dieser Reihe, wie auch in anderen, ergaben die ersten Beobachtungen eine Stromausbeute von mehr als 100 %, was von verschiedenen Umständen herrühren konnte. Es ist denkbar, dafs der im Kohlenstoff absorbierte Sauerstoff abgegeben wurde und Eisen oxydierte, ferner ist es möglich, dafs durch Absorption eines Teiles der Anodenflüssigkeit durch die Tonzelle analytische Fehler verursacht werden.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurden von der gut durchgerührten Flüssigkeit 10 ccm analysiert und daraus, da 100 ccm Flüssigkeit vorhanden gewesen waren, durch Multiplikation mit 10 die Menge vorhandenen Ferroeisens gefunden. Wären aber z. B. 5 ccm absorbiert worden, so hätte man statt mit 10, nur mit 9.5 multiplizieren müssen. In folgender Kurve sind die Resultate dieser Versuchsreihe aufgetragen. Die gerade Linie entspricht dem Faradayschen Gesetz.

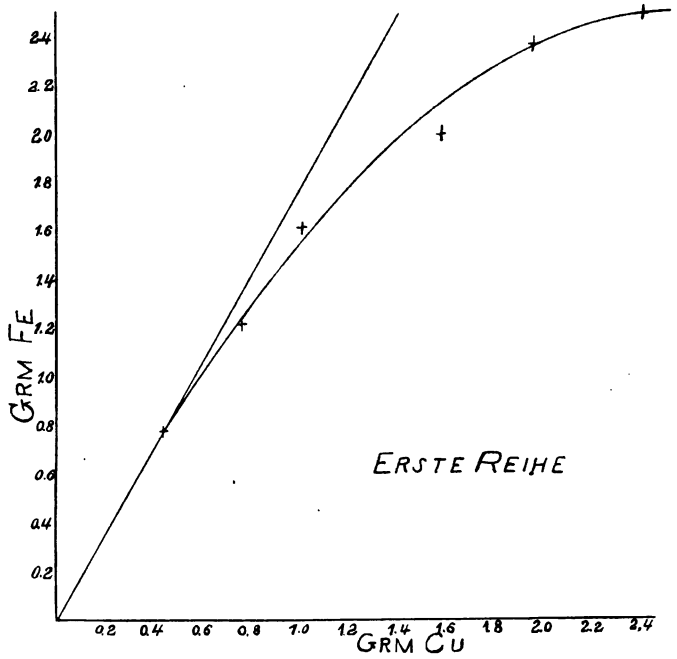


Fig. 3.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der zweiten Versuchsreihe, die bei einer Stromstärke von 0.20 Amp. und einer Stromdichte von 0.26 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ angestellt wurde, eingetragen.

(Siehe Tabelle, S. 39.)

Aus diesen zwei Kurven ersieht man, dafs bedeutende Abweichungen von dem Faradayschen Gesetze zu ungefähr der gleichen Zeit eintreten, nämlich nach Oxydation von 1.6 g = 57 % des ursprünglich vorhandenen Eisens. Die Lösung enthält bei diesem Punkte des Beginnes der grofsen Abweichung 1.1 % Ferroeisen.

Zeit	Gramm Fe'' im Anodenraum	Gramm Fe'' weg-diffundiert	Gramm Fe' vorhanden, wenn Diff. nicht stattgefunden hätte	Gramm Eisen oxydiert	Cu in Voltameter niedergeschlagen	Gramm Fe, welche 100% Ausbeute entsprächen	% Ausbeute
10 : 23	2.791	—	—	—	—	—	—
11 : 30	2.097	0.013	2.110	0.681	0.3641	0.641	106
11 : 45	1.629	0.055	1.684	1.107	0.5780	1.020	108
2 : 35	1.219	0.060	1.279	1.512	0.8715	1.535	98
3 : 40	0.7549	0.0953	0.8502	1.941	1.3361	2.35	83
4 : 20	0.4337	0.1060	0.5397	2.251	1.6134	2.84	79
5 : 05	0.2715	0.1249	0.3964	2.395	1.9300	3.40	70

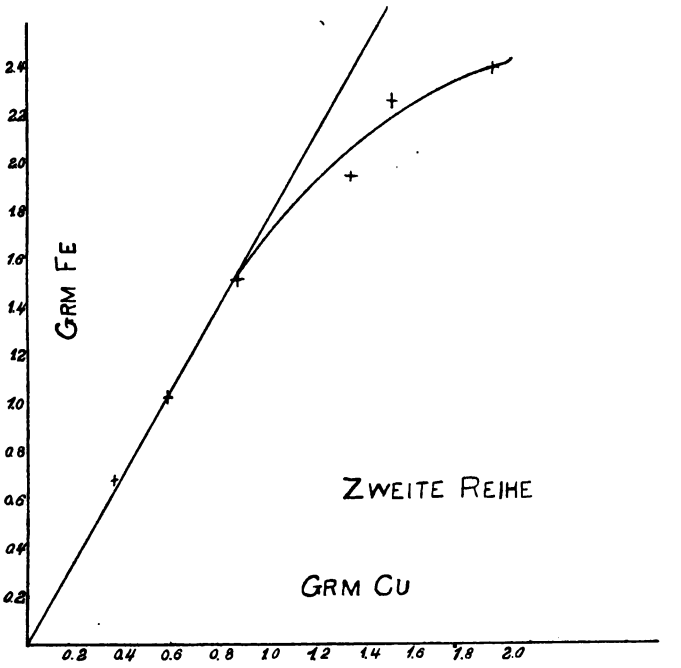


Fig. 4.

Eine dritte mit einer Stromstärke von 0.40 Amp. und einer Stromdichte von 0.53 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ durchgeführte Versuchsreihe ergab folgendes Resultat:

(Siehe Tabelle, S. 40.)

Bei dieser Versuchsreihe wurden jeweils am Ende der ersten und der letzten Periode zwei Zellen ausgeschaltet und analysiert,

Dritte Reihe.

Zeit	Gramm Fe'' in dem Anodenraum	Gramm Fe'' weg-diffundiert	Gramm Fe'' vorhanden, wenn Diff. nicht stattgefunden hätte	Gramm Fe oxydiert	Cu in Voltameter niedergeschlagen	Gramm Fe, welche 100 % Ausbeute entsprächen	% Ausbeute
9 : 00	2.779	—	—	—	—	—	—
9 : 40	2.116 2.072	0.097 0.107	2.213 2.179	0.566 0.600	0.3273	0.559	101 107
10 : 55	1.256	0.114	1.370	1.409	0.8895	1.52	92.6
11 : 45	0.768	0.152	0.920	1.659	1.2478	2.135	77.6
1 : 48	0.207 0.108	0.267 0.278	0.474 0.386	2.305 2.39	2.0820	3.56	64.8 67.2

um zu ermitteln, wie weit unter gleichen Bedingungen zwei Proben untereinander übereinstimmten. Die ersten stimmen nur auf 6 %, die letzten auf ca. 4 % überein.

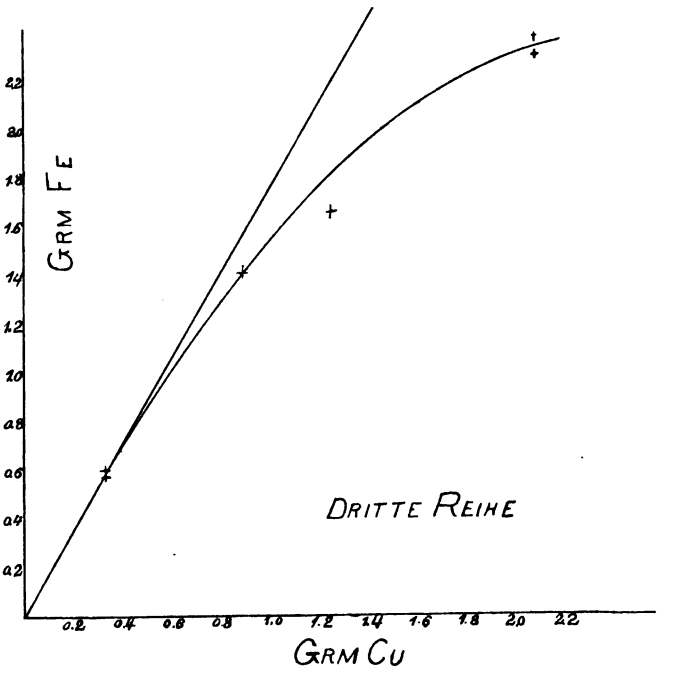


Fig. 5.

Bei der dritten Reihe, bei deren Versuchen die Stromdichte etwas höher geschaltet wurde, treten bedeutende Abweichungen vom

FARADAYschen Gesetz etwas früher ein. Der Unterschied ist aber nicht grofs, woraus ersichtlich ist, dafs Schwankungen von 0.3 bis 0.5 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ die Stromausbeute wenig beeinflussen. Die grofsen Abweichungen von dem FARADAYschen Gesetz waren von einer kräftigen Gasentwicklung begleitet.

Bei allen 3 Versuchsreihen betrug die Stromausbeute während der ersten Periode 100 % (oder mehr, aus früher schon angegebenen Gründen), und am Ende dieser Periode enthielt die Lösung 2.1 % Ferroeisen. Beginnt man daher mit einer 5 %igen Ferrosulfatlösung, so kann man mit dieser Einrichtung des Bades so lange Eisen mit 100 % Stromausbeute oxydieren, bis die Lösung ca. 2 % Ferrosulfat und 3 % Ferrisulfat enthält. Bei Konzentrationen zwischen 2 und 1 % Ferrosulfat sind die Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz kleiner als 10 %. Wird die Konzentration geringer als 1 %, so tritt eine bedeutende Gasentwicklung ein und die Abweichungen nehmen stark zu, wie die Kurven und Tabellen mit aller Deutlichkeit zeigen.

Um die Versuchsbedingungen etwas zu ändern und auch gleichzeitig die Flüssigkeit in guter Mischung zu halten, wurden nun einige Versuche mit derselben Zelle ausgeführt, wie sie bei den Untersuchungen über die Vorgänge an der Kathode verwendet worden war. Die Anode bestand aus 13 Kohlenstäben von je 0.3 cm Durchmesser. Am einen Ende war Kupfer elektrolytisch niedergeschlagen worden, so dafs alle 13 auf einem Kupferstreifen angelötet werden konnten. Die Stäbe waren ca. 0.3 cm von einander entfernt, so dafs bei Ermittelung der Stromdichte ihre ganze Oberfläche in Rechnung gezogen werden konnte. Das Rühren wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd, welches einer Bombe entnommen wurde, bewerkstelligt. Das Kohlendioxyd war sauerstofffrei, wie folgender Versuch beweist: Kohlendioxyd wurde in ca. 150 ccm einer Lösung, welche 4.902 g Ferroeisen pro 100 ccm enthielt, eingeleitet. Nach 3-stündigem Einleiten von Kohlendioxyd enthielt die Lösung 4.892 g Ferroeisen. Dieser Unterschied von 0.2 % liegt innerhalb der Versuchsfehler. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der ersten Versuchsreihe. Die Zelle wurde für die Elektrolyse vorbereitet, Kohlendioxyd eingeleitet und der Ferroeisengehalt der Anodenflüssigkeit durch Analyse ermittelt.

Nach $^3/_4$ Stunden wurde die Flüssigkeit wieder analysiert, um zu ermitteln, wieviel Ferroeisen ohne Stromdurchgang vom Anoden-

raum wegdiffundiert. Als die Flüssigkeit herausfiltriert war, wurde die Anode etwas tiefer hineingetaucht, um eine Veränderung der Stromdichte durch Erniedrigung des Flüssigkeitsniveaus zu vermeiden. Die Anode wurde vorher durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure von Eisen und absorbiertem Luftsauerstoff möglichst befreit. Zwei Titrationen mit je 1 ccm der Lösung ergaben die Menge Ferroeisen im Anodenraum. Nach jeder Bestimmung war das Volumen um 2 ccm geringer, was natürlich bei der Berechnung der Gesamtmenge oxydierten Eisens berücksichtigt werden mufste. Der mit Schwefelsäure beschickte Mittelraum wurde ebenfalls auf Ferroeisen, welches vom Anodenraum weggewandert war, analysiert.

Zeit	Gramm Cu in Voltameter	Gramm Fe″ weg-diffundiert	Gramm Eisen oxydiert	Gramm Fe, welche 100 % Ausbeute entsprechen	% Ausbeute
Nach ¾ St.	—	0.018	0.007	—	—
Nach 1 St.	0.6718	0.105	1.107	1.182	94
Nach 2 St.	1.344	0.191	2.244	2.37	94.5
Nach 3 St.	2.014	0.315	3.305	3.54	93

Die Anodenkonzentration an Fe″ war am Anfang 4.5 %. Die Stromdichte war hier $0.73 \frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$. Die Elektrolyse wurde unterbrochen, sobald sich eine starke Sauerstoffentwicklung bemerkbar machte. Am Ende der Elektrolyse war der Gehalt der Anodenflüssigkeit an Fe″ 0.60 %. Diese drei Bestimmungen sind untereinander vergleichbar, indem der Fehler, welcher durch Multiplikation mit einem falschen Volumen gemacht wird, in allen Fällen der gleiche ist, so dafs das Resultat daraus gezogen werden kann, dafs dafs man in einer gut gerührten 0.6 %igen Lösung ebenso gute Stromausbeuten erzielen kann, wie bei Anwendung einer 4 %igen Lösung.

Es schien wahrscheinlich, dafs es möglich sei, bessere Resultate zu bekommen, wenn nur eine Bestimmung gemacht, die Zelle geleert, wieder gefüllt und von neuem begonnen würde. Unter diesen Umständen konnte zur Analyse mehr Flüssigkeit gebraucht werden. Allein die vier Versuche, die in der nächsten Tabelle zusammengestellt sind, zeigen, dafs dies nicht der Fall ist. Sie wurden unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Nichtsdestoweniger weichen die

Resultate von einander sehr stark ab und zeigen in der Stromausbeute Differenzen von 13 %.

Dauer	Strom	Stromdichte $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$	Gew. Fe oxydiert	Cu in Voltameter	Gramm Fe, die 100 % Ausbeute entspricht	% Ausbeute	Fe″-Konz. des Anodenraums am Ende	Fe″-Konz. des Anodenraums am Anfang
1 St.	0.55a	0.58	1.183	0.6528	1.149	108	3.2 %	4.3 %
1 St.	0.55a	0.58	1.156	0.6636	1.169	99	3.1 %	4.2 %
1 St.	0.57a	0.60	1.27	0.6879	1.21	105	3.1 %	4.2 %
1 St.	0.55a	0.58	1.109	0.6637	1.169	95	3.1 %	4.2 %

Betrachten wir die Ergebnisse dieses Abschnittes, so zeigt sich vor allem, dafs es unmöglich war, Resultate zu erhalten, die ohne weiteres in die Praxis übertragen werden können, doch lehren andererseits die Versuche, wie stark die Konzentration der Ferrisulfatlösung die Stromausbeute beeinflufst und wie weit ungefähr die Oxydation getrieben werden kann.

Kurz zusammengefafst sind die Resultate der ganzen Arbeit folgende:

Kupferkies wird von Ferrisulfat sehr wenig angegriffen.

Nach erfolgter Röstung wird das Kupfer fast ebenso gut von bestleitender Schwefelsäure, wie von schwach schwefelsaurer Ferrisulfatlösung ausgelaugt. Dieser Satz gilt für verschiedene Stufen der Röstung. Nach vollständiger Röstung des Erzes wurden in 5 Stunden 98.8 % ausgezogen.

Eisen wird auch ausgelaugt, aber nicht in dem Grade wie Kupfer.

Der abgeschiedene Schwefel wird von Ferrisulfat in geringem Mafse zu Schwefelsäure oxydiert.

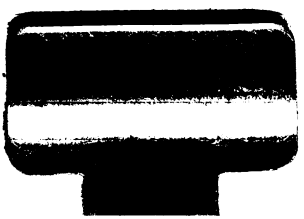
Das aus einer reinen Lösung abgeschiedene Kupfer ist eisenfrei und gut haftend.

Die Ferrosalze lassen sich unter bestimmten Bedingungen mit 100 % Stromausbeute zu Ferrisalzen oxydieren.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1902 und Wintersemester 1902/1903 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Es sei mir hier gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. R. Lorenz

für seine Unterstützung und das anregende Interesse, das er meinen Arbeiten stets in so reichem Maſse entgegenbrachte, meinen innigsten und bleibenden Dank auszusprechen.

YC 18785